

論文 DEF 膨張メカニズム解明に向けたセメント硬化体の空隙特性の影響

廣杉 海琴*1・依田 琉生*2・伊代田 岳史*3

要旨： DEF が生じたセメント硬化体中では、すべての場合において DEF 膨張が伴うとは限らず、今日においても、DEF 膨張のメカニズムは未だ解明されていない。本研究では、DEF 膨張を生ずる要因を、遅延生成したエトリンガイト (AFt) が空隙を押し広げるからであると考え、セメント硬化体中の空隙に着目し、混和材や水セメント比を変化させ、膨張率と生成 AFt 量と空隙の関係を整理した。その結果、総空隙量に対して 50~500nm の空隙量が 10%以上であると膨張することを確認したことから、その空隙の大きさが DEF 膨張に影響する可能性が示唆された。

キーワード： DEF, DEF 膨張, 空隙, エトリンガイト

1. はじめに

コンクリートの劣化現象の 1 つに DEF (Delayed Ettringite Formation) がある。これは、セメントの水和反応によって生成されたエトリンガイト (AFt) が、水和初期において高温履歴を受け分解し、その後の水分供給によって再生成する現象である。この際、硬化体に膨張が生じる (DEF 膨張) ことで、コンクリート構造物にひび割れが生じて、耐久性を低下させることが指摘されている¹⁾。特に蒸気養生を行うコンクリート二次製品や温度上昇が生じるマスコンクリートにおける劣化が報告されている²⁾。DEF 膨張は、ASR と似た見た目の劣化を引き起こすが、膨張量のポテンシャルは DEF のほうが大きいことが報告されている³⁾。

DEF の発生条件として、図-1 のように過剰な硫酸塩、高温の蒸気養生、十分な水分供給、これらの 3 つが重なる場合に生じる可能性が高いとされる⁴⁾。材齢初期に高温履歴を受け、湿潤環境下に置かれた場合、AFt が分解し、再生成が生じる。しかし、すべての場合において、膨張が起こるとは限らない。

DEF による膨張メカニズムとして、骨材-セメントペーストの間のギャップに生成した AFt の結晶が成長する際の圧力で膨張するとされる結晶成長圧説⁵⁾と、セメントペースト中に均一に微細な AFt が生成することによるペースト膨張説⁶⁾が考えられている。しかし、いまだに明確な DEF 膨張のメカニズムは明らかになっていない。

DEF 膨張の劣化は、SO₃ 量の少ない国内のセメントでは、コンクリート構造物の劣化として報告例が少ない。しかし、循環型社会の構築に向けた一環として、産業廃

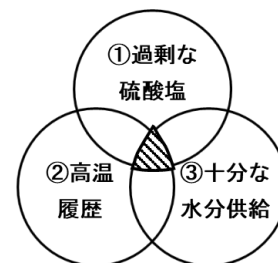


図-1 DEF の生成条件

棄物をセメント原料の材料として利用する動きがある。その結果、現在のセメントよりも C₃A 量が増加し、凝結対策として SO₃ 量の増加が考えられ、国内の DEF 膨張の劣化の危険性が高まると予想される。そこで DEF 膨張の抑制方法として、高炉スラグ微粉末やフライアッシュの置換が有効であると報告されている⁷⁾。有効な要因として、両者は空隙水中の SO₄²⁻濃度を低減することだと考えられている。しかし、この検討の際、配合上のセメント量が減少したことによる全体の SO₃ 量の低下が考慮されていない。そこで本研究では、混和材を外割置換し、セメント量を一定にした場合の DEF 膨張の傾向を検討した。

また、DEF 膨張要因の 1 つとして、結晶成長圧説を参考に、ペースト中の空隙に着目し、遅延生成した AFt が空隙を押し広げるのではないかと考えた。そこで、上記の検討に加えて、様々な混和材と AE 剤を用いてセメント硬化体中の空隙構造を変化させ、膨張率と生成 AFt 量および空隙の関係を整理し、DEF 膨張における空隙構造の影響を検討した。

*1 芝浦工業大学大学院 理工学研究科社会基盤学専攻 修士課程 (学生会員)

*2 芝浦工業大学 工学部土木工学科

*3 芝浦工業大学 工学部 教授 土木工学課程担当 博士 (工学) (正会員)

表-1 配合の条件

No.	W/C (%)	S/C	置換率(%)(* : 外割)				group	
			GGBS	FA	LP	AE剤	a	b
N30	30	1.0					○	
N60	60	3.0					○	○
N100	100	5.5					○	
2A	60	3.0				0.004		○
5A						0.010		○
8A						0.016		○
10A						0.020		○
B5								○
B20			20					○
B30			30					○
B50			50					○
B70			70					○
O-B50			50*				○	
O-F10				10*			○	
O-F30				30*			○	
O-LP10					10*		○	
O-LP30					30*		○	

2. 実験概要

2.1 使用材料および配合

セメントは普通ポルトランドセメント (N, 密度 : 3.15g/cm^3 , SO_3 : 2.1%), 混和材として石こう添加なしの高炉スラグ微粉末 (GGBS, 密度 : 2.91g/cm^3), フライアッシュ微粉末 (FA, 密度 : 2.33g/cm^3), 石灰石微粉末 (LP, 密度 : 2.76g/cm^3) を使用した。なお, GGBS を用いた場合には, 無水石こう (CaSO_4 , 密度 : 2.93g/cm^3) により GGBS 中の SO_3 量を 2.1% に調整した。また, 混和剤として AE 剤 (アルキルエーテル系陰イオン界面活性剤, 密度 : 1.06g/cm^3) を使用した。骨材は, 砕砂 (S, 密度 : 2.53g/cm^3) を天日干しし, 絶乾状態で使用した。また, DEF 膨張を促進させるため, 硫酸塩として硫酸カリウム (K_2SO_4) を全体の SO_3 量が 6.1% になるように添加した。

表-1 に配合条件を示す。水セメント比 (W/C) は大きく変化させて空隙構造の違いを見るべく, 30% (N30), 60% (N60), 100% (N100) とした。AE 剤も同様の理由で, 0.004% (2A), 0.01% (5A), 0.0015% (8A), 0.02% (10A) となるように添加した。混和材は, セメント量を一定にするため, セメント質量に対して外割とし, 砂置換として混入した。GGBS については, 内割の配合も用意し, セメント量の変化による膨張傾向の違いを比較した。ここで, 図-2 に, 各配合の質量割合のグラフを示した。単位水量は一定で, その他の材料を変動させた。また, 試験材齢の関係で, 配合を a, b の 2 グループに分けた。

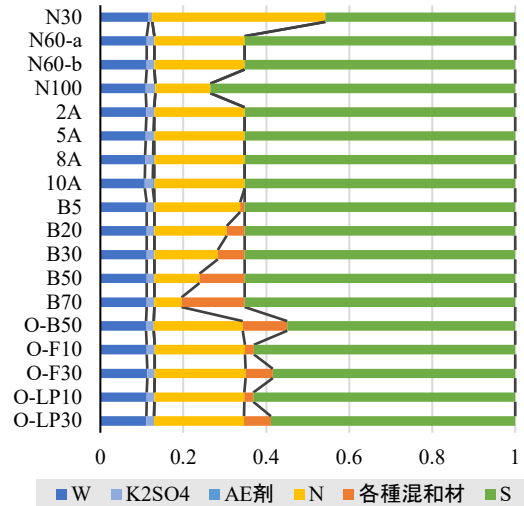


図-2 各配合の質量割合

2.2 供試体作製および養生条件

JIS R 5201 に準拠して練り混ぜを行った。40×40×160mm のゲージプラグがセットできる角柱型枠を用いてモルタルを作製した。成形した供試体は温度プログラム可能な恒温恒湿槽にて静置した。福田らの報告⁸⁾では, 蒸気養生温度が 70℃以上であると膨張すること, ならびに, 前養生時間が 4 時間であると最も早く膨張することが示されている。これより本研究では, 打ち込み後, 前養生時間を 20℃4 時間, その後昇温速度 20℃/hr で最高温度 90℃まで上昇させ, 温度一定で 12 時間保持し, 降温速度 10℃/hr で 20℃まで下降させる温度プログラムを施した。温度プログラム終了後脱型し, 十分な水分を供給するため, 恒温恒湿室にて水で満たしたコンテナを養生槽として用意し, 20℃の水中で供試体を静置した。コンテナの水は月に 1 回交換した。

2.3 試験項目

(1) 長さ変化試験

供試体ごとの膨張傾向を確認するため, JISA 1129-3 に準拠して, 供試体の両端にゲージプラグを埋め込み, ダイヤルゲージを用いて, 脱型時の基長として 1 週ごとに長さ変化率を計測した。本研究では計測した長さ変化率を膨張率として表す。なお, 1 つの配合につき 3 本の試験体の平均値を膨張率とした。

(2) AFt 生成量

DEF により AFt 生成量を確認するため, 粉末 X 線回折 (XRD) を行った。a グループは蒸気養生前後 (0h, 26.5h) と材齢 21 日と 77 日, b グループは材齢 63 日において, 角柱供試体を粉碎し, 150μm のふるいで振らい, 細骨材を除去した。さらに, アセトンを用いて水和停止処理を施した。測定試料に, 内部標準物質として $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を 10% 内割添加し, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対する積分強度を AFt 生成量として算出した。

(3) 空隙径分布

a グループは材齢 21 日, b グループは材齢 63 日において, 供試体から $5 \times 5 \times 5 \text{ mm}$ 程度の供試体を切り出し, アセトンで水和停止処理を行った。その際表面に露出した大きめの細骨材をニッパーで除去した。その後, 40°C 乾燥炉に静置した試料を用いて, セメント硬化体内の空隙を確認するため, 水銀圧入式ポロシメータ (MIP) で空隙径分布を測定した。

3. 試験結果と考察

3.1 長さ変化試験

(1) 水セメント比 (W/C)

図-3 の W/C の比較において, まず膨張の開始タイミングを比較すると, N100 では材齢 21 日頃, N60 では材齢 60 日頃を経過してから膨張が始まったが, N30 においては, 材齢 133 日においても未だに膨張していないことが確認でき, W/C が高いほど, 早くから膨張を始めることがわかった。これは, W/C が高いほど, 硬化体内が粗大な構造になることから, 早期にアルカリが溶出し, AFt 生成が容易になるため膨張が早期に開始されると考えられる⁷⁾。逆に, N30 のような W/C が低い場合, 硬化体内は緻密な構造になることから, アルカリが溶出しにくくなるため, 膨張が抑制されると考えられる。また, 現時点において膨張率を比較すると, N100, N60, N30 の W/C が高い順に大きいことがわかる。しかし, W/C が低いほど, 反応物質の未反応が考えられるため, 長期になるに伴い膨張量は, W/C が高いほど収束し, 低い配合はさらに膨張すると予想される。

(2) AE 剤比較

図-4 は AE 剤添加の比較である。膨張のタイミングを比較すると, AE 剤を添加した配合は, N60 と比べて, 若干膨張の開始タイミングが遅い。しかし, その後はおおむね N60 と同じ膨張傾向を示した。AE 剤を添加したことから, モルタル内にはエントレインドエアを連行しているため粗大な空隙が存在し, 凍害の膨張抑制のような膨張力緩和効果を期待したが, DEF にはそのような効果は見られなかった。

(3) 混和材比較

図-5 は混和材置換の比較である。B5 と LP を置換した配合は N60 と同様に材齢 60 日頃から, B20 は材齢 91 日頃から膨張が始まっている。一方で B30, B70, B50 および O-B50 と FA 置換は現時点では膨張を抑制していることを確認した。GGBS と FA の膨張抑制効果は, 既往の研究⁷⁾から, 混和材を内割置換することでセメント量減少による効果とそれぞれの潜在水硬性とポゾラン反応により, SO_4^{2-} 濃度の低下によるものと推察されている。

本研究では, 混和材を外割置換して, セメント量がー

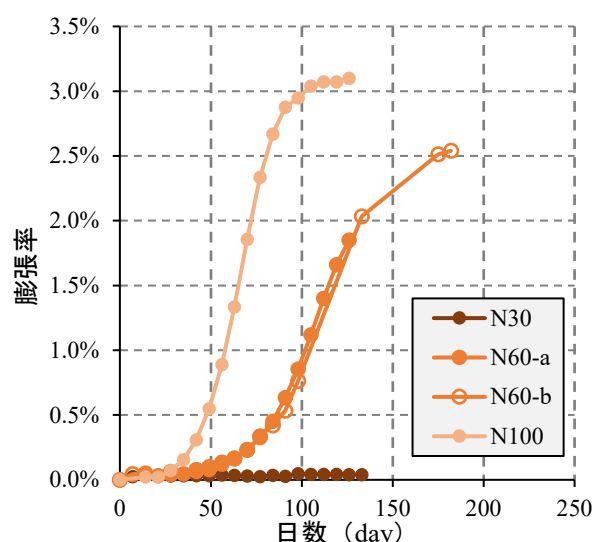


図-3 膨張率 (水セメント比比較)

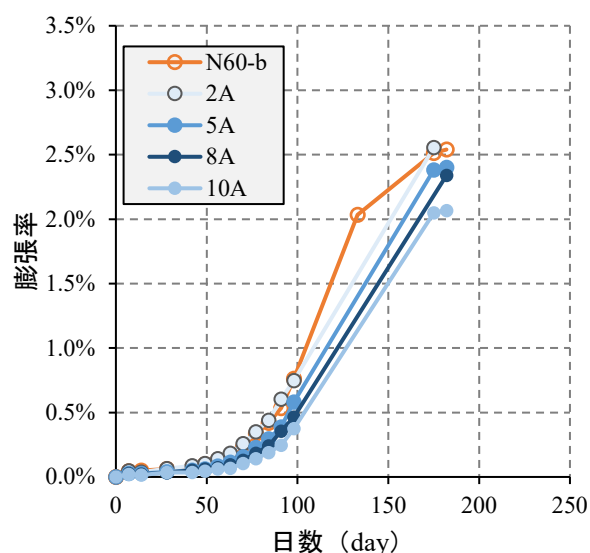


図-4 膨張率 (AE 剤比較)

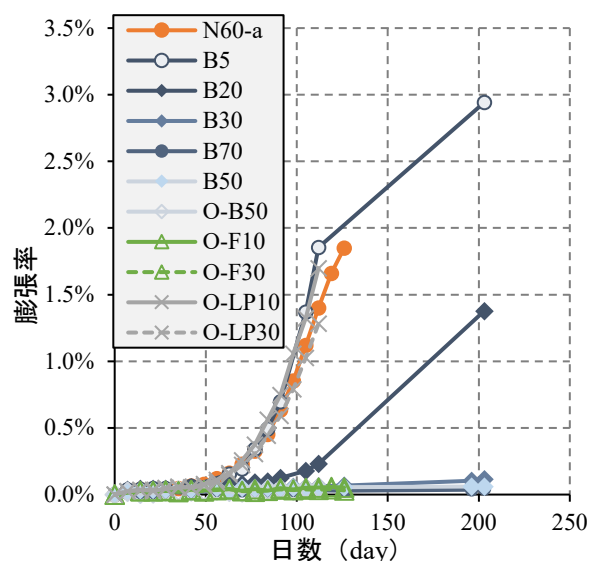
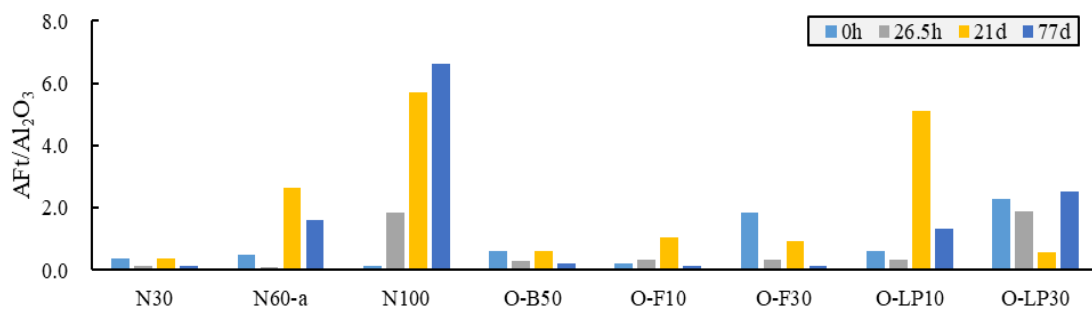
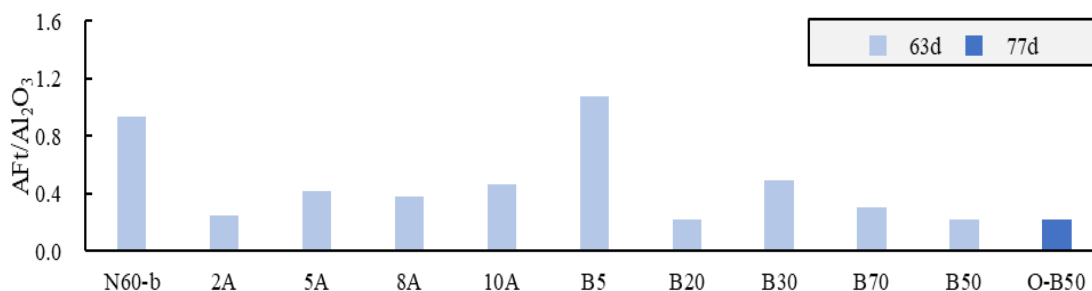


図-5 膨張率 (混和材比較)



a) a グループ



b) b グループ

図-6 各材齢における AFt 生成量

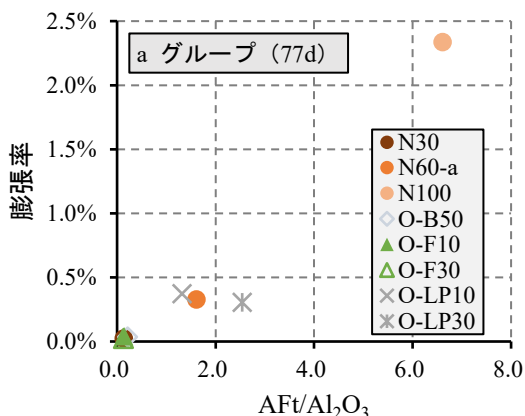


図-7 AFt/Al₂O₃ と膨張率の関係 (77d)

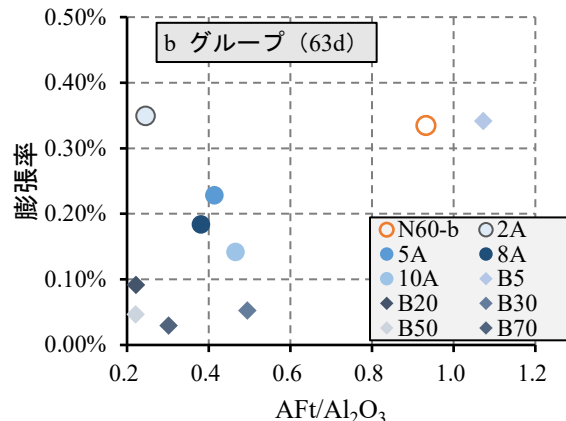


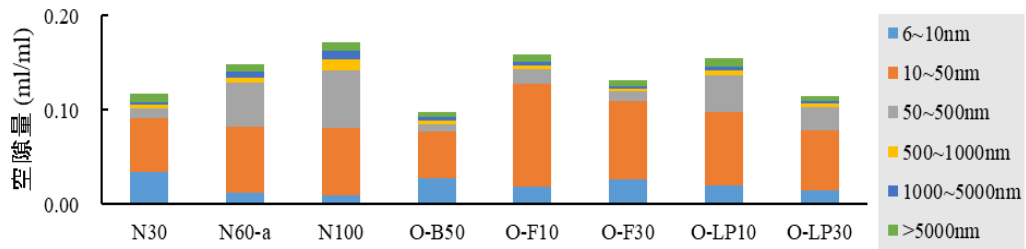
図-8 AFt/Al₂O₃ と膨張率の関係 (63d)

定であるため、C₃A や SO₄²⁻の減少といった効果はないものの、膨張は抑制されていることから、GGBS と FA はセメント量に依存せず、一定の置換量において膨張抑制が可能であることがわかった。加えて、B50 と O-B50 の内割と外割の比較から、現時点において膨張傾向に違いはみられなかった。これより、セメント量を減少させなくとも、混和材を外割置換することで DEF 膨張の抑制に効果があることがわかった。一方で LP は、既往の研究において⁹⁾、少量の石灰石微粉末を置換した場合、水和反応の過程で AFt がモノサルフェート (AFm) に転化するが、その後減少し、再度 AFt が増加し DEF が生じると報告されている。本研究でも、FA と等量の LP を添加したが、他の混和材と比較して膨張抑制していないことから、既往研究における実験条件とは異なるものの、同様の水和反応過程により LP 配合は膨張したと考えられる。

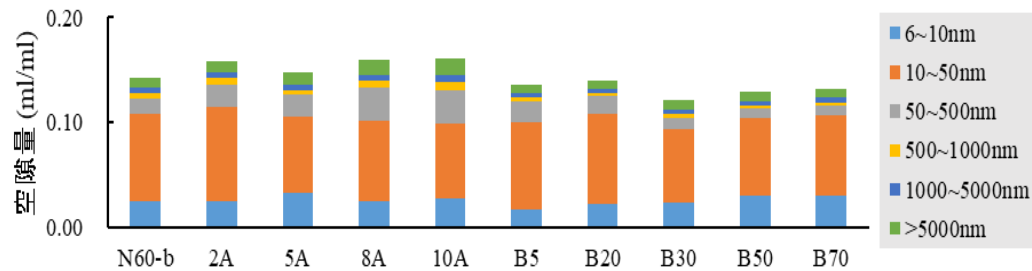
3.2 AFt 生成量

(1) a グループ比較 (W/C と混和材外割置換)

図-6a) に表-1 で示した a グループの配合の AFt 生成量を示す。蒸気養生前後 (0h, 26.5h) と材齢 21 日と 77 日で測定した。蒸気養生前後での比較において、おおむね蒸気養生後で AFt は消失していた。一部 N100 では、26.5h では AFt が確認された。次に、材齢 21 日および 77 日の AFt 生成量では、ほとんどの配合で AFt の生成が確認でき、DEF が生じていることがわかった。また、AFt が生成した量に着目すると、N60, N100, O-LP10, O-LP30 が多く生成していることがわかる。図-7 に材齢 77 日における AFt/Al₂O₃ と膨張率の関係を示す。a グループでは AFt/Al₂O₃ が高いほど、膨張率が大きいことがわかった。

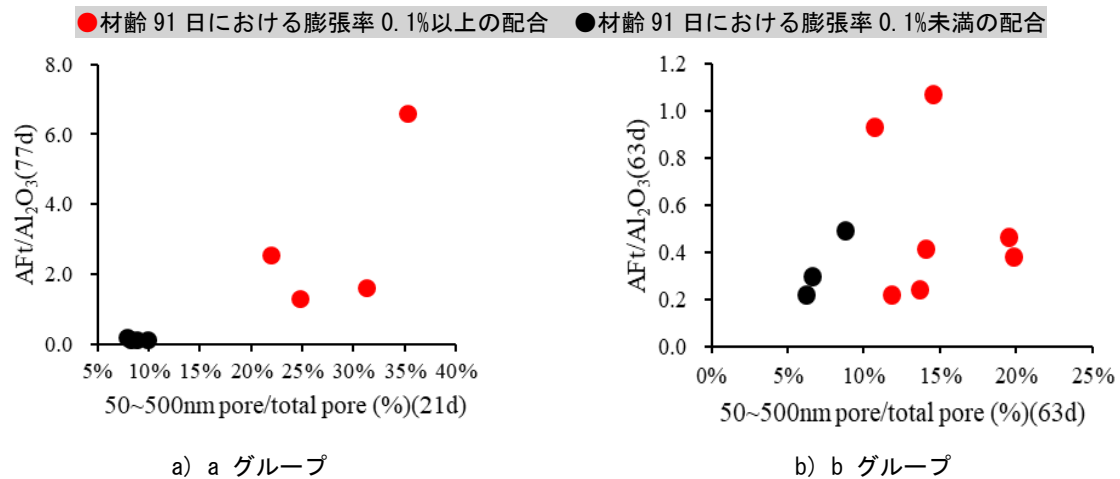


a) a グループ (21d)



b) b グループ (63d)

図-9 空隙径分布



a) a グループ

b) b グループ

図-10 50~500nmの空隙における3つの関係

(2) b グループ比較 (AE 剤と GGBS 内割置換)

図-6b)に材齢 63 日の AFt 生成量を示す。N60-b と比較して、AFt の生成量は、AE 剤添加では半分程度の量が生成された。GGBS の内割では、置換率増加に伴い、生成量は減少した。B50 と O-B50 (材齢 77 日) は同程度の AFt が生成したことから、内割と外割による AFt 生成量はほとんど同じであることがわかった。図-8 に、材齢 63 日における $\text{AFt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と膨張率の関係を示す。 $\text{AFt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が同程度でも、膨張率が異なる場合があることがわかった。これより、DEF 膨張が AFt 量だけに依存するものではないと考えられる。

3.3 空隙径分布

図-9a)は a グループの材齢 21 日、b)は b グループの材齢 63 日での空隙径分布を示す。総空隙量を配合ごとと比較すると、W/C の比較において、W/C が大きいほど、

総空隙量が大きかったことがわかった。これは、W/C が大きくなるに伴い、水が多くなり、粗大な空隙を形成しやすいからであると考えられる。次に、AE 剤添加において、N60-b と同程度の総空隙量となった。しかし、50nm 以上の空隙径の量は添加率増加に伴い、増加した。混和材比較において、FA と LP 配合では、置換率が大きくなるに伴い、総空隙量は減少した。しかし、GGBS 配合は、O-B50 を除いて、ほとんど同程度であった。次に、空隙径に着目したとき、どの比較においても、その比率が変化するに伴い、特に 50~500nm の空隙が大きく変化しているのを確認した。

4. DEF 膨張と空隙と AFt の関係

4.1 検討方法

生成した DEF の空隙径依存性とその膨張への関与を

考察するため、AFt 生成量、空隙径分布および膨張率を合わせて検討した。検討方法の前提条件として、測定した AFt がどの空隙径にどの程度生成したのかを判断できないため、生成した AFt はすべて特定の空隙に生成したと仮定して整理した。はじめに、a グループは材齢 21 日、b グループは材齢 63 日の空隙を図-9 のように 6 つの範囲に分割した。次に、分割した範囲の空隙量が総空隙量に占める割合を算出し、その値を横軸とした。一方縦軸は、材齢 77 日 (a グループ) および 63 日 (b グループ) の AFt 生成量とした。最後に、材齢 91 日の膨張率が 0.1% を超えている配合とそれ以外とで区別した。

4.2 3 つの関係に対する考察

上記の方法で、各空隙を検討した結果、特に 50~500nm の空隙に着目した。この範囲では、図-10 のように、総空隙量に対して、a グループでは 20%以上、b グループでは 10%以上であると 0.1%以上の膨張が生じている。加えて、本研究では、膨張が開始する前の空隙の材齢で検討をしていることから、膨張前の硬化体内に 50~500nm の空隙が多く存在すると、膨張しやすいことが新たに示唆された。一方で、50nm~500nm 以外で同様の検討を行ったが、関係性が確認できなかった。その理由として、10nm 未満の微細な空隙は、水分の供給や析出サイトの関係で AFt が生成されにくく、500nm を超える粗大な空隙は、AFt が遅延生成しても空隙を押し広げにくいからであると考えられる。これより、50~500nm の空隙が DEF 膨張に影響したと考える。

5. まとめ

以下に本研究で得られた知見を示す。

- (1) AE 剤添加による粗大な空隙径をセメント硬化体内に混和させると、膨張の開始タイミングは若干遅らせることができたが、無添加と同様の膨張傾向を示した。
- (2) 混和材を混和させると、GGBS と FA は置換率増加に伴い、膨張は抑制された。一方で LP は、膨張した。この違いは混和材それぞれが持つ反応特性によるものだと考えられる。また、GGBS を同量の割合で外割置換した配合と内割置換した配合は同様の膨張傾向を得た。このことから、セメント量減少による膨張の影響は見られなかった。
- (3) 蒸気養生が終了した後、材齢 21 日で多量に AFt が再度生成することを確認した。また、AFt/Al₂O₃ が大きいほど、膨張率は大きくなった。
- (4) W/C は高くなるにつれ、空隙量が増加することを確認した。AE 剤の添加率によらず、無添加と同程度の空隙量を形成した。FA と LP は、置換率増加に伴

い、空隙量は増加した。一方で、GGBS 配合は、N60 と比較して、外割置換を除いて、同程度の量であった。

- (5) DEF 膨張と AFt 生成量、空隙の関係を検討した結果、総空隙率に対して 50~500nm の割合が 10%以上の場合で DEF 膨張に関係性があることが示唆された。このことから、特定の空隙径での DEF 生成が膨張に寄与することが考えられる。

謝辞

本研究は、鉄鋼スラグ協会様から助成により検討いたしました。関係者各位に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 「DEF のリスクを考える」に関するシンポジウム、公益社団法人日本コンクリート工学会、2019
- 2) 松下博通、川端雄一郎：御影石を模擬したコンクリート二次製品の膨張現象、コンクリート工学、Vol.43, No.12, pp.32-38, 2005
- 3) R. Martin, C. Bazin, F. Toutlemonde: Alkali Aggregate Reaction and Delayed Ettringite Formation: Common Features and Differences, Proceedings of 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, 2012.
- 4) 羽原俊祐、福田峻也、小山田哲也、藤原忠司：コンクリートの DEF による硫酸塩膨張の生起条件の検討、コンクリート工学年次論文集、Vol.28, No.1, pp.743-748, 2006
- 5) D. Heinz, U. Ludwig: Mechanism of subsequent Ettringite Formation in Mortars and Concretes After Heat Treatment, Proceedings of the 8th International Congress on Chemistry of Cement, pp.189-194, 1986
- 6) C. Famy: Expansion of Heat-cured Mortar, Ph. D Thesis, Imperial College of Science, Technology and Medicine, 1999
- 7) 池田隆徳、川端雄一郎、濱田秀則、佐川康貴：混和材による高温養生を行ったモルタルの DEF 膨張の抑制効果、コンクリート工学年次論文集、Vol.30, No.1, 2008
- 8) 福田峻也、羽原俊祐、小山田哲也、藤原忠司：コンクリートの蒸気養生条件と DEF 膨張、土木学会東北支部技術研究発表会、2006
- 9) 李琮揆、大場陽子、坂井悦郎、大門正機：石灰石微粉末を多量に添加した C3A-CaSO₄・2H₂O 系の水和反応、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.20, No.2, pp.13-18, 1998